

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-109660

(43)Date of publication of application : 11.04.2003

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

(21)Application number : 2002-232226

(71)Applicant : HITACHI MAXELL LTD

(22)Date of filing : 28.03.1997

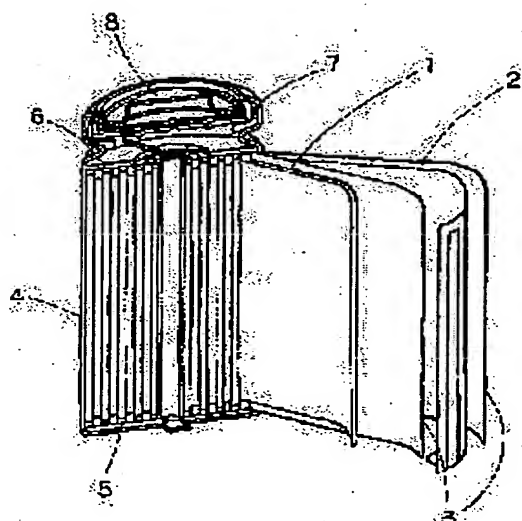
(72)Inventor : KITA FUSAJI
ISHIKAWA YUKI
MATSUMOTO KAZUNOBU

(54) ORGANIC ELECTROLYTE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic electrolyte that can constitute an organic electrolyte secondary battery of excellent safety.

SOLUTION: This organic electrolyte using chain ester exceeding 50 vol.% as a main solvent in the whole electrolyte solvent and using chain ester with a methyl group at least as the electrolyte solvent is constituted by including a nonionic aromatic compound with an alkyl group with the carbon number of 4 or more, and including ethylene carbonate at 10 vol.% or more in the whole electrolyte solvent. As the nonionic aromatic compound with the alkyl group with the carbon number of 4 or more, butylbenzene, cyclohexylbenzene, trimellitic acid ester or dibutyl phthalate is preferable, and the content in the organic electrolyte is preferably 0.1 to 10 pts.vol. to the electrolyte solvent of 100 pts.vol.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

09.08.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3449710

[Date of registration]

11.07.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The organic electrolytic solution characterized by having made the nonionic aromatic compound with which it is the organic electrolytic solution using the chain-like ester which chain-like ester is used exceeding 50 volume % as a main solvent in [all] an electrolytic-solution solvent, and has a methyl group at least as an electrolytic-solution solvent, and a carbon number has four or more alkyl groups in the above-mentioned organic electrolytic solution contain, and making ethylene carbonate contain more than 10 volume % in [all] an electrolytic-solution solvent.

[Claim 2] The organic electrolytic solution according to claim 1 with which the carbon number of a nonionic aromatic compound is characterized by for four or more alkyl groups having coupled directly with the benzene ring, or having combined with the benzene ring through a COO radical.

[Claim 3] The organic electrolytic solution according to claim 2 whose nonionic aromatic compound which four or more alkyl groups coupled [the carbon number] directly with the benzene ring is butylbenzene or cyclohexylbenzene.

[Claim 4] The organic electrolytic solution according to claim 2 whose nonionic aromatic compound which four or more alkyl groups combined [the carbon number] with the benzene ring through the COO radical is the derivative or dibutyl phthalate of trimellitic acid ester and trimellitic acid ester.

[Claim 5] The organic electrolytic solution according to claim 2 to 4 whose carbon number of an alkyl group is five or more pieces.

[Claim 6] The organic electrolytic solution according to claim 1 to 5 characterized by chain-like ester being over 65 volume % in [all] an electrolytic-solution solvent.

[Claim 7] The organic electrolytic solution according to claim 1 to 6 whose content in the inside of the organic electrolytic solution of the nonionic aromatic compound with which a carbon number has four or more alkyl groups is 0.1 or more-part by volume ten or less part by volume to electrolytic-solution solvent 100 part by volume.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the organic electrolytic solution which can constitute the organic electrolytic-solution rechargeable battery excellent in safety in more detail about the organic electrolytic solution.

[0002]

[Description of the Prior Art] An organic electrolytic-solution rechargeable battery is a rechargeable battery which used the organic solvent as a solvent of the electrolytic solution, and this organic electrolytic-solution rechargeable battery has a large capacity, and is in the inclination whose need increases increasingly from their being the high voltage, a high energy consistency, and high power.

[0003] And as a solvent (in this book, this "solvent of the organic electrolytic solution" is simplified, and it is expressed as an "electrolytic-solution solvent") of the organic electrolytic solution of this cell, cyclic ester, such as ethylene carbonate, and chain-like ester, such as dimethyl carbonate, diethyl carbonate, and methyl propionate, were mixed, and have so far been used.

[0004] However, when chain-like ester was used as a main solvent of the organic electrolytic solution, or when there was much capacity in which the charge and discharge of a negative electrode are possible and sufficient work was not carried out about the structure of a cell while advancing examination aiming at improvement in the further safety about this organic electrolytic-solution rechargeable battery, it turned out that there is an inclination for the safety at the time of [when a cell carries out an internal short circuit] *** (ing) to fall.

[0005] Usually, it is coped with so that overcharge may be prevented in a protection network etc. and an internal short circuit may not be caused, and in the usual internal short circuit, it does not result in the unusual situation only by a cell generating heat. moreover — *** (ing) — it rarely happens, and it is hard to happen unless a user does purposely. As happening, it is assumed that a cell is partially crushed in impact accident etc.

[0006] Therefore, although the collapse trial of a cell is performed, it is usually safe. However, it is desirable to be hard to say that it is safe enough, to examine under the conditions that danger is more high, and to check safety only by examining dozens of pieces.

[0007] On the other hand, since a peg test short-circuits a cell certainly in few parts compared with the collapse trial of a cell, a current concentrates on a short circuit part, it is easier to generate heat, and a cell tends to become an elevated temperature quickly partially. Therefore, by the cell which has the spiral electrode object around which the band-like positive electrode and the band-like negative electrode were spirally wound through the separator which produces a fuze by generation of heat of a cell, it is easy to produce dispersion in the fuze (loading by melting) of a separator, and generation of heat of a cell increases further for generation of heat by the reaction of the electrolytic solution in a short circuit part and a negative electrode increasing etc. Therefore, the peg test is effective as a severe test for a safety check. Furthermore, performing in the state of a 40-degree C elevated temperature tends to go up [a cell] even to an elevated temperature rather than performing a peg test at a room temperature.

and the thermal-run-away reaction of a cell tends to occur. Moreover, 2 *****, 1 / direction which stops a nail in the middle of a cell of a short circuit part decrease, and a current concentrates more and tends to generate heat like. therefore -- for obtaining higher safety -- such warming -- as for extent in 1 / 2 peg tests in the bottom, it is desirable that it is what is borne.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] By the way, when the compound which can carry out the ejection and insertion of the lithiums, such as carbon, is used for a negative electrode, rather than the case where a metal lithium is used, reactivity with the electrolytic solution in an elevated temperature falls far, and the safety of a cell is improved. And for the safety improvement, the electrolytic solution and existence of the good coat formed in response to the front face of the negative electrode using the compound which can carry out the ejection and insertion of the lithium are indispensable.

[0009] About a reaction with the electrolytic solution in the front face of a negative electrode, D.Aurbach and others is an organic carbonate (ROCO₂ Li) and Li₂ CO₃ on carbon. It has reported that the alkoxide (ROLi) etc. is generating (J.Electrochemical Soc., and [Vol142 (No.9), p2882] (1995)). Moreover, in the multiple address sentence, in the mixed solvent of the ethylene carbonate of cyclic ester, and the diethyl carbonate of chain-like ester, if the rate of the diethyl carbonate of chain-like ester to the ethylene carbonate of cyclic ester increases more than 1:1, it is reported that a bad influence is in a cycle property. Furthermore, also in examination of this invention persons, if the rate of chain-like ester of especially having a methyl group when the rate of chain-like ester like especially diethyl carbonate increases increases, it has turned out that there is an inclination for the safety in a short circuit or **** to fall.

[0010] Therefore, this invention solves the trouble about the safety of the conventional organic electrolytic solution, and aims at offering the organic electrolytic solution which can constitute the organic electrolytic-solution rechargeable battery excellent in safety.

[0011]

[Means for Solving the Problem] This invention solves the above-mentioned technical problem in the organic electrolytic solution using the chain-like ester which chain-like ester is used exceeding 50 volume % as a main solvent in [all] an electrolytic-solution solvent, and has a methyl group at least as an electrolytic-solution solvent by making the nonionic aromatic compound with which a carbon number has four or more alkyl groups contain, and making ethylene carbonate contain more than 10 volume % in [all] an electrolytic-solution solvent.

[0012]

[Embodiment of the Invention] As a nonionic aromatic compound which has four or more alkyl groups, the carbon number used in this invention For example, the derivative of the trimellitic acid ester of trimellitic acid ester, tree 2-ethylhexyl trimellitate [C₆ H₃ 3 (COOC eight H₁₇)], etc., Dibutyl phthalate [C₆ H₄ 2 (COOC four H₉)], butylbenzene (C₆ H₅-C four H₉, normal, tertiary, or ISO), cyclohexylbenzene (C₆ H₁₁-C six H₅), etc. are mentioned.

[0013] The alkyl group of the above-mentioned nonionic aromatic compound requires that a carbon number should be four or more pieces, and a carbon number is five or more pieces desirably. Moreover, although the above-mentioned alkyl group may be coupled directly with the benzene ring, it is still more desirable to have combined with the benzene ring through a COO radical. That is, the one where an alkyl group is longer is because it is [the barrier effectiveness (effectiveness of suppressing the rapid reaction of an electrode and the electrolytic solution at an elevated temperature) on the front face of a negative electrode] larger for there to be a COO radical again. Here, nonionic [in the above-mentioned nonionic aromatic compound] means having neither the cation section nor the anion section in intramolecular.

[0014] In this invention, it is desirable that they are 0.1 or more parts by volume to electrolytic-solution solvent 100 part by volume, as for the content in the inside of the organic electrolytic solution of the nonionic aromatic compound with which the above-mentioned carbon number has four or more alkyl groups, it is still more desirable that they are 0.2 or more parts by volume, and its 0.5 or more parts by volume are the most desirable. In addition, when the nonionic aromatic compound with which the above-mentioned carbon number has four or more alkyl groups is a

solid-state, the value which carried out volume conversion by the consistency is used. Moreover, the content in the inside of the organic electrolytic solution of the nonionic aromatic compound with which the above-mentioned carbon number has four or more alkyl groups has ten or less desirable parts by volume to electrolytic-solution solvent 100 part by volume, its two or less parts by volume are still more desirable, and its one or less part by volume is the most desirable.

[0015] When there are more contents in the inside of the organic electrolytic solution of the nonionic aromatic compound with which there is a possibility that it may become impossible to fully raise safety when there are few contents in the inside of the organic electrolytic solution of the nonionic aromatic compound with which the above-mentioned carbon number has four or more alkyl groups than the above, and the above-mentioned carbon number has four or more alkyl groups than the above, there is a possibility that the cycle property and load characteristic of a cell may worsen.

[0016] this invention persons examined in the detail the effectiveness which the addition to the organic electrolytic solution of an aromatic compound exerts on the safety of a cell. When this was explained in detail, it turned out that danger increases with the lithium ion battery of the usual marketing as the energy density of a cell becomes high although this invention persons have low danger when they perform the peg test of a lithium ion battery first supposing an internal short circuit etc.

[0017] Although the compound which can usually carry out the ejection and insertion of the lithiums, such as a carbon material, is used for the negative electrode of these cells, when a negative electrode overcharges and a lithium electrodeposits some, exothermic reaction arises from near about 100 degree C between the electrolytic solution and the carbon material with which the electrodeposited lithium and the lithium were inserted. On the other hand, when a lithium is desorbed from a positive electrode, threshold reaction temperature with the electrolytic solution becomes low and temperature rises even to the thermal-run-away temperature of a positive electrode with the heat of reaction of a negative electrode, a cell will produce abnormality generation of heat.

[0018] When it generates heat at the time of overcharge, the calorific value per cell unit volume increases, and possibility that cell temperature will rise even to the thermal-run-away temperature of a positive electrode becomes high, so that there is much capacity which can discharge per unit volume of a negative electrode, since there is an exothermic phenomenon accompanied by such a successive reaction. Therefore, a cell with a larger negative-electrode capacity per unit volume needs to control the exothermic reaction of a negative electrode and the electrolytic solution. Moreover, since calorific value increases also when cell size is large, it is necessary to control the exothermic reaction of a negative electrode and the electrolytic solution, and the effectiveness of making the nonionic aromatic compound with which the carbon number of this invention has four or more alkyl groups containing is notably discovered. The size of a cell is 3 10cm. It is 3 especially 15cm above. Since calorific value will increase if it becomes above, the effectiveness of this invention is more notably discovered.

[0019] In this invention, the reason safety is improvable is considered as follows by using the organic electrolytic solution with which the above-mentioned carbon number contains the nonionic aromatic compound which has four or more alkyl groups.

[0020] Although the reactivity in an elevated temperature of the electrolytic solution and a negative electrode is controlled rather than the case where a metal lithium is used for a negative electrode, by producing a negative electrode with the compound which can carry out the ejection and insertion of the lithium like a carbon ingredient, when the capacity in which the charge and discharge of a negative electrode are possible increases, reactivity with the electrolytic solution increases, calorific value when a cell generates heat and the reaction of a negative electrode and the electrolytic solution occurs increases, and temperature becomes easy to rise. However, if four or more nonionic aromatic compounds are added for the carbon number in the organic electrolytic solution, since this aromatic compound will adsorb on the surface of a negative electrode and will control direct contact to the front face of a negative electrode, and chain-like ester, the reactivity of a negative electrode and the electrolytic solution is reduced and it is

thought that a temperature rise is restricted. And although the carbon number had four or more alkyl groups, the direction understood the aromatic compound that effectiveness is also high. The detail is clarified in the after-mentioned example.

[0021] The chain-like ester used as a main solvent among electrolytic-solution solvents is an organic solvent which has COO-association of the shape of a chain, such as dimethyl carbonate, diethyl carbonate, methylethyl carbonate, and methyl propionate. The main solvent means that chain-like ester exceeds 50 volume % in [all / containing these chain-like ester] an electrolytic-solution solvent. When chain-like ester exceeds 65 volume %, there is an inclination for the safety of the cell in a peg test to fall, and the addition effectiveness of a nonionic aromatic compound that a carbon number has four or more alkyl groups becomes large. And if chain-like ester exceeds 70 volume %, the addition effectiveness of a nonionic aromatic compound of having the above-mentioned alkyl group will become still larger, and if chain-like ester exceeds 75 volume %, the addition effectiveness of a nonionic aromatic compound of having the above-mentioned alkyl group will become still larger. Moreover, since it becomes easy for the safety of a cell to fall also when chain-like ester has a methyl group, the addition effectiveness of a nonionic aromatic compound of having the above-mentioned alkyl group becomes much more remarkable.

[0022] Moreover, if ester (30 or more dielectric constants) with the following high dielectric constant is mixed and used for the above-mentioned chain-like ester, since a cycle property and the load characteristic of a cell will improve and safety will also improve rather than the case where it uses only with chain-like ester, it will become more desirable as a cell. The improvement in the above safeties will become remarkable if ester with a high dielectric constant becomes in [all] an electrolytic-solution solvent (all solvents of the organic electrolytic solution) more than 10 volume %. As ester with such a high dielectric constant, for example, propylene carbonate (PC), ethylene carbonate (EC), butylene carbonate (BC), a gamma butyrolactone (gamma-BL), an ethylene glycol aprotic (EGS), etc. are mentioned, especially the thing of cyclic structure is desirable, annular carbonate is especially desirable, and ethylene carbonate (EC) is the most desirable. Therefore, ethylene carbonate is made to contain more than 10 volume % in [all] an electrolytic-solution solvent in this invention with the nonionic aromatic compound with which said carbon number has four or more alkyl groups.

[0023] Under 40 volume % in [all] an electrolytic-solution solvent of the ester with the above-mentioned high dielectric constant is desirable, and it is below 25 volume % still more preferably below 30 volume % more preferably.

[0024] As a solvent in which chain-like ester and concomitant use are possible in addition to ester with the above-mentioned high dielectric constant, 1, 2-dimethoxyethane (DME), 1, 3-dioxolane (DO), a tetrahydrofuran (THF), a 2-methyl-tetrahydrofuran (2 Me-THF), diethylether (DEE), etc. are mentioned, for example. In addition, an amine imide series organic solvent, ** sulfur or a fluorine-containing organic solvent, etc. can be used.

[0025] As an electrolyte of the organic electrolytic solution, for example LiClO₄ and LiPF₆, LiBF₄, LiAsF₆, LiSbF₆, and LiCF₃ SO₃, LiC₄ F₉ SO₃, LiCF₃ CO₂, and Li₂ C₂ F₄ 2 (SO₃), LiN (CF₃ SO₂)₂, LiC (CF₃ SO₂)₃, LiC_n F_{2n+1}SO₃ (n>=2), and LiN (Rf₃OSO₂)₂ [— here — Rf — fluoro alkyl group] etc. — independent — or, although two or more sorts are mixed and it is used especially — LiPF₆ LiC₄ F₉ SO₃ etc. — a charge-and-discharge property is desirable from a good thing. Although especially the concentration of the electrolyte in the organic electrolytic solution is not limited, since its safety will improve if concentration is made into 1 or more mol/l, it is desirable, and its 1.2 or more mol/l is still more desirable. Moreover, since a good electrical property is maintained with the concentration of the electrolyte in the organic electrolytic solution being 1.7 or less mol/l, it is desirable, and it is still more desirable that they are 1.5 or less mol/l.

[0026] the organic electrolytic solution of this invention — using — an organic electrolytic-solution rechargeable battery — constituting — hitting — as positive active material — LiCoO₂ etc. — lithium cobalt oxide and LiMn₂O₄ etc. — a lithium manganic acid ghost and LiNiO₂ etc. — metallic sulfide, such as metallic oxides, such as a lithium nickel oxide, a manganese dioxide, vanadium pentoxide, and a chromic-acid ghost, or 2 titanium sulfides, and molybdenum disulfide,

is used.

[0027] And as for a positive electrode, what made the band-like Plastic solid to current collection ingredients, such as aluminium foil, as a core material is used in the mixture which added binders, such as an electric conduction assistant and polyvinylidene fluoride, etc. suitably to those positive active material, for example.

[0028] especially — LiNiO_2 , LiCoO_2 , and LiMn_2O_4 etc. — when the open circuit voltage at the time of charge uses the lithium multiple oxide in which more than 4V is shown on Li criteria as positive active material, since a high energy consistency is obtained, it is desirable. LiCoO_2 which charged especially LiNiO_2 Threshold reaction temperature with an electrolytic-solution solvent is LiMn_2O_4 . It is low, and since it is easy to reach the thermal-run-away temperature of a positive electrode by generation of heat of a negative electrode, the effectiveness of this invention is demonstrated more notably.

[0029] Moreover, in constituting an organic electrolytic-solution rechargeable battery using the organic electrolytic solution of this invention, as an ingredient used for a negative electrode, oxides, such as carbon materials, such as a graphite, pyrolytic carbon, corks, glassy carbon, a baking object of an organic high molecular compound, a meso carbon micro bead, a carbon fiber, and activated carbon, or Si, Sn, In, etc. can be used that what is necessary is just a dope and the thing which can be dedoped about a lithium ion.

[0030] When using a carbon material for a negative electrode, this carbon material has a desirable thing with the following property. Namely, distance d_{002} between layers of the (002) field It is related, and 0.35nm or less is desirable and is 0.34nm or less still more desirably 0.345nm or less more desirably. Moreover, the magnitude L_c of the microcrystal of the direction of a c-axis has desirable 3nm or more, and 8nm or more is 25nm or more still more desirably more desirably. And especially the mean particle diameter has desirable 10–13 micrometers 8–15 micrometers, and 99.9% or more of purity is desirable.

[0031]

[Example] Below, an example is given and this invention is explained more concretely. However, this invention is not limited only to those examples.

[0032] Example 1 methylethyl carbonate and ethylene carbonate were mixed by the volume ratio 76:24, and to this mixed solvent 100 part by volume, one part by volume [$\text{C}_6\text{H}_3\text{3}(\text{COOC eight H17})$] of tree 2-ethylhexyl trimellitate was added, it mixed, the 1.4 mol/l dissolution of LiPF_6 was carried out, and the organic electrolytic solution was prepared.

[0033] Apart from this, it is LiCoO_2 as positive active material. The flake was added with the mass ratio 100:7 as an electric conduction assistant, it mixed, this mixture and the solution made to dissolve polyvinylidene fluoride in N-methyl pyrrolidone were mixed, and it was made the slurry. this positive electrode — a mixture — to both sides of the positive-electrode charge collector which consists of aluminium foil with a thickness of 20 micrometers after passing the network of 70 meshes for a slurry and removing a big thing, it was made homogeneity with ** and dried, and after that, it pressed with the roller-press machine, and after cutting, the lead object was welded and the band-like positive electrode was produced.

[0034] It mixed with the solution which dissolves the graphite system carbon material (however, graphite system carbon material which has property of distance $d_{002} = 0.337\text{nm}$, microcrystal size $L_c = 95\text{nm}$ [of the direction of a c-axis], mean-particle-diameter [of 10 micrometers], and 99.9% of purity between layers) 90 mass section in the next, and was made to dissolve the vinylidene fluoride 10 mass section in N-methyl pyrrolidone, and was made the slurry. this negative electrode — a mixture — to both sides of the negative-electrode charge collector which consists of band-like copper foil with a thickness of 10 micrometers after passing the network of 70 meshes for a slurry and removing a big thing, it was made homogeneity with ** and dried, and after that, it pressed with the roller-press machine, and after cutting, the lead object was welded and the band-like negative electrode was produced.

[0035] After having put said band-like positive electrode on the above-mentioned band-like negative electrode through the microporous polyethylene film with a thickness of 25 micrometers, winding spirally and considering as a spiral electrode object, it was filled up in the closed-end cylinder-like cell case with an outer diameter of 18mm, and the lead object of a

positive electrode and a negative electrode was welded. here — the charge-and-discharge capacity of a negative electrode — the usual charge conditions (after charging by 1400mA constant current and amounting to 4.1V, actuation charged by the constant voltage of 4.1V is performed for 2 hours and 30 minutes) of this cell — 85 mAh/cm³ it was .

[0036] After it next poured in the above-mentioned organic electrolytic solution into the cell case and this organic electrolytic solution fully permeated the separator etc., it obturated, preliminary charge and ageing were performed and the organic electrolytic-solution rechargeable battery of the cartridge of the structure shown in drawing 1 was produced.

[0037] When the cell shown in drawing 1 is explained roughly, 1 is the aforementioned positive electrode and 2 is the aforementioned negative electrode. However, in drawing 1 , in order to avoid complicated-ization, the charge collector used in production of a positive electrode 1 or a negative electrode 2 is not illustrated, but these positive electrodes 1 and negative electrodes 2 are spirally wound through a separator 3, and are held in the cell case 4 made from stainless steel with the organic electrolytic solution as a spiral electrode object.

[0038] The above-mentioned organic electrolytic solution is made to contain tree 2-ethylhexyl trimellitate as mentioned above, the above-mentioned cell case 4 serves as the negative-electrode terminal, an insulator 5 is arranged at the pars basilaris ossis occipitalis, and the insulator 6 is arranged also on the spiral electrode object. And the obturation object 8 is arranged through the annular insulating packing 7 at opening of the cell case 4, and the interior of a cell is made into sealing structure by bolting by the way among the open ends of the cell case 4. However, the gas which occurred inside the cell is discharged to the cell exterior in the phase which went up to a certain constant pressure, and the vent device of the reversible type for preventing the burst under the high pressure of a cell is included in the above-mentioned obturation object 8.

[0039] Except having replaced with example 2 tree 2-ethylhexyl trimellitate, and having used dibutyl phthalate [C₆H₄ 2 (COOC four H₉)], the organic electrolytic solution was prepared like the example 1, and the organic electrolytic-solution rechargeable battery of a cartridge was produced like the example 1 except having used this organic electrolytic solution.

[0040] Except having replaced with example of comparison 1 tree 2-ethylhexyl trimellitate, and having used dimethyl phthalate [C₆H₄ 2 (COOCH₃)], the organic electrolytic solution was prepared like the example 1, and the organic electrolytic-solution rechargeable battery of a cartridge was produced like the example 1 except having used this organic electrolytic solution.

[0041] Except having replaced with example of comparison 2 tree 2-ethylhexyl trimellitate, and having used toluene, the organic electrolytic solution was prepared like the example 1, and the organic electrolytic-solution rechargeable battery of a cartridge was produced like the example 1 except having used this organic electrolytic solution.

[0042] Except having not made the example of comparison 3 organic electrolytic solution contain tree 2-ethylhexyl trimellitate, the organic electrolytic solution was prepared like the example 1, and the organic electrolytic-solution rechargeable battery of a cartridge was produced like the example 1 except having used this organic electrolytic solution.

[0043] Except having set the ratio of example of comparison 4 ethylene carbonate, and methylethyl carbonate to 1:1 by the volume ratio, the organic electrolytic solution was prepared like the example 3 of a comparison, and the organic electrolytic-solution rechargeable battery of a cartridge was produced like the example 1 except having used this organic electrolytic solution.

[0044] The cell of the above-mentioned examples 1-2 and the examples 1-4 of a comparison was charged by 1400mA constant current, after discharging to 2.75V by 1400mA, and after amounting to 4.18V, charge for 2 hours and 30 minutes was performed on the conditions maintained at the constant voltage of 4.18V. Then, it took out, 2 hours after putting a cell into a 40-degree C thermostat, and it placed on the cell electrode holder which cut the slot with wooden, and stabbed with the nail made from stainless steel whose diameter of a shank is 3mm by one half of Mr. Fukashi of a cell outer diameter that it is right-angled and promptly centering on the side face of a cell, and the existence of abnormality generation of heat was investigated. The result is shown in Table 1.

[0045] The mode which shows the cell number which presented this trial with the cell of examples 1-2 and the examples 1-4 of a comparison in Table 1 at the trial using every 20 pieces to a denominator, and shows the cell number with abnormality generation of heat to a molecule shows the rate of abnormality generation of heat. 40 above-mentioned degrees C 1 / 2 peg tests are trials under conditions very severe as a trial which checks safety.

[0046]

[Table 1]

	異常発熱の割合
実施例 1	0 / 20
実施例 2	2 / 20
比較例 1	4 / 20
比較例 2	7 / 20
比較例 3	14 / 20
比較例 4	3 / 20

[0047] As shown in Table 1, the cell of examples 1-2 using the organic electrolytic solution of this invention Although the chain-like ester in the organic electrolytic solution is over 50 volume %, there are few rates of abnormality generation of heat. By making the nonionic aromatic compound with which a carbon number has four or more alkyl groups in the organic electrolytic solution contain, and making ethylene carbonate contain more than 10 volume % in [all] an electrolytic-solution solvent shows that the safety in a peg test improves. Like especially the example 1, when the carbon number of the alkyl group of a nonionic aromatic compound is five or more pieces, effectiveness becomes large more. However, effectiveness is small when there are few carbon numbers of the alkyl group of the nonionic aromatic compound made to contain in the organic electrolytic solution like the cell of the examples 1-2 of a comparison. The direction of effectiveness is large, although the alkyl group has combined with the benzene ring through a COO radical also in it like the example 1 of a comparison rather than the alkyl group couples directly with the benzene ring like the example 2 of a comparison. Moreover, the effectiveness of addition of a nonionic aromatic compound that safety is good when there is little chain-like ester, such as methylethyl carbonate, like the example 4 of a comparison or chain-like ester has only an ethyl group, and a carbon number has four or more alkyl groups tends to decrease.

[0048]

[Effect of the Invention] In the organic electrolytic solution using the chain-like ester which chain-like ester is used exceeding 50 volume % as a main solvent in [all] an electrolytic-solution solvent, and has a methyl group at least in this invention as explained above as an electrolytic-solution solvent The safety of the cell using such the organic electrolytic solution is improvable by making the nonionic aromatic compound with which a carbon number has four or more alkyl groups in the above-mentioned organic electrolytic solution contain, and making ethylene carbonate contain more than 10 volume % in [all] an electrolytic-solution solvent.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the partial cross-section perspective view showing typically an example of the organic electrolytic-solution rechargeable battery using the organic electrolytic solution of this invention.

[Description of Notations]

- 1 Positive Electrode
- 2 Negative Electrode
- 3 Separator

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-109660

(P2003-109660A)

(43) 公開日 平成15年4月11日 (2003.4.11)

(51) Int.Cl.⁷

H 0 1 M 10/40

識別記号

F I

H 0 1 M 10/40

マークシート(参考)

A 5 H 0 2 9

審査請求 有 請求項の数 7 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2002-232226(P2002-232226)
(62) 分割の表示 特願2001-385375(P2001-385375)の
分割
(22) 出願日 平成9年3月28日(1997.3.28)

(71) 出願人 000005810
日立マクセル株式会社
大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号
(72) 発明者 喜多 房次
大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ
クセル株式会社内
(72) 発明者 石川 祐樹
大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ
クセル株式会社内
(74) 代理人 100078064
弁理士 三輪 鐵雄

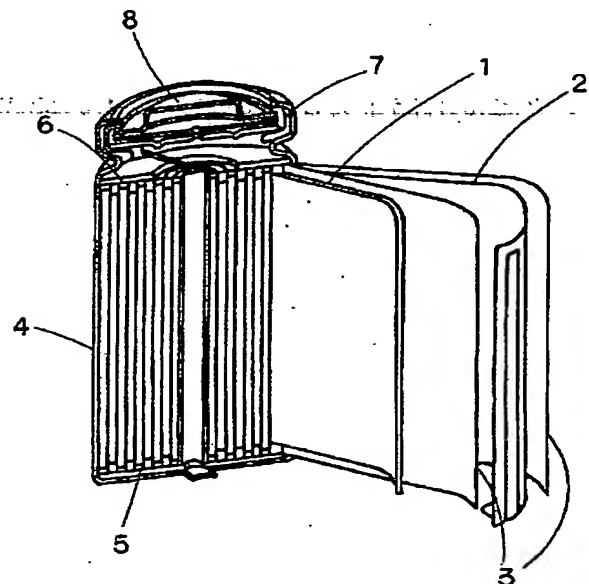
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機電解液

(57) 【要約】

【課題】 安全性が優れた有機電解液二次電池を構成することのできる有機電解液を提供する。

【解決手段】 全電解液溶媒中で鎖状エステルが主溶媒として50体積%を超えて用いられ、かつ少なくともメチル基を有する鎖状エステルを電解液溶媒として用いた有機電解液において、炭素数が4個以上のアルキル基を有する非イオン性芳香族化合物を含有させ、かつ全電解液溶媒中にエチレンカーボネートを10体積%以上含有させることによって、有機電解液を構成する。上記炭素数が4個以上のアルキル基を有する非イオン性芳香族化合物としては、ブチルベンゼン、シクロヘキシルベンゼン、トリメリット酸エステル、トリメリット酸エステルの誘導体、ジブチルフタレートなどが好ましく、その有機電解液中での含有量としては電解液溶媒100容量部に対して0.1容量部以上10容量部以下が好ましい。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 全電解液溶媒中で鎖状エステルが主溶媒として 50 体積%を超えて用いられ、かつ少なくともメチル基を有する鎖状エステルを電解液溶媒として用いた有機電解液であって、上記有機電解液中に炭素数が 4 個以上のアルキル基を有する非イオン性芳香族化合物を含有させ、かつ全電解液溶媒中にエチレンカーボネートを 10 体積%以上含有させたことを特徴とする有機電解液。

【請求項 2】 非イオン性芳香族化合物の炭素数が 4 個以上のアルキル基が、ベンゼン環に直接結合するかまたは C=O 基を介してベンゼン環に結合していることを特徴とする請求項 1 記載の有機電解液。

【請求項 3】 炭素数が 4 個以上のアルキル基がベンゼン環に直接結合した非イオン性芳香族化合物が、ブチルベンゼンまたはシクロヘキシルベンゼンである請求項 2 記載の有機電解液。

【請求項 4】 炭素数が 4 個以上のアルキル基が C=O 基を介してベンゼン環に結合した非イオン性芳香族化合物が、トリメリット酸エステル、トリメリット酸エステルの誘導体またはジブチルフタレートである請求項 2 記載の有機電解液。

【請求項 5】 アルキル基の炭素数が 5 個以上である請求項 2～4 のいずれかに記載の有機電解液。

【請求項 6】 全電解液溶媒中で鎖状エステルが 65 体積%を超えていることを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載の有機電解液。

【請求項 7】 炭素数が 4 個以上のアルキル基を有する非イオン性芳香族化合物の有機電解液中での含有量が、電解液溶媒 100 容量部に対して 0.1 容量部以上 10 容量部以下である請求項 1～6 のいずれかに記載の有機電解液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機電解液に関し、さらに詳しくは、安全性が優れた有機電解液二次電池を構成することができる有機電解液に関する。

【0002】

【従来の技術】有機電解液二次電池は電解液の溶媒として有機溶媒を用いた二次電池であり、この有機電解液二次電池は、容量が大きく、かつ高電圧、高エネルギー密度、高出力であることから、ますます需要が増える傾向にある。

【0003】そして、この電池の有機電解液の溶媒（本書においては、この「有機電解液の溶媒」を簡略化して「電解液溶媒」と表現する）としては、これまで、エチレンカーボネートなどの環状エステルとジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、プロピオン酸メチルなどの鎖状エステルとが混合して用いられてきた。

【0004】しかし、この有機電解液二次電池について

さらなる安全性の向上を目指して検討を進めるうちに、鎖状のエステルを有機電解液の主溶媒として用いた場合や、負極の充放電可能な容量が多い場合には、電池の構造に関して十分な工夫をしないと、電池が内部短絡した場合や釘刺しされた場合の安全性が低下する傾向のあることがわかった。

【0005】通常は、保護回路などで過充電を防止して内部短絡を引き起こさないように対策されているし、通常の内部短絡では電池が発熱するだけで異常な事態にはいたらない。また、釘刺しは減多に起こるものではなく、使用者がわざとやらない限り起こりにくい。起こり得ることとしては、衝撃事故などで電池が部分的に潰されることが想定される。

【0006】そのために、電池の圧壊試験を行っているが、通常は安全である。しかし、数十個試験しただけでは十分に安全であるとはいいがたく、より危険度の高い条件下で試験を行って安全性を確認することが望ましい。

【0007】一方、釘刺し試験は、電池の圧壊試験に比べて少ない部分で電池を確実に短絡させるので、短絡部位に電流が集中して、より発熱しやすく、電池が部分的に急速に高温になりやすい。そのため、電池の発熱によりフューズを生じるセパレータを介して帯状の正極と帯状の負極が渦巻状に巻回された渦巻状電極体を有する電池では、セパレータのフューズ（溶融による目づまり）のばらつきが生じやすく、また短絡部位での電解液と負極との反応による発熱が多くなるなどのため、電池の発熱がさらに多くなる。従って、安全性確認のための苛酷試験として釘刺し試験は有効である。さらに、釘刺し試験を室温で行うよりも 40℃の高温状態で行う方が、電池がより高温にまで上昇しやすく、電池の熱暴走反応が起きやすい。また、1/2 釘刺しのように、釘を電池の途中で止める方が、短絡部分が少なくなり電流がより集中して発熱しやすい。従って、より高い安全性を得るには、このような加温下での 1/2 釘刺し試験にある程度は耐えるものであることが望ましい。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】ところで、カーボンなどのリチウムを脱挿入できる化合物を負極に用いた場合、金属リチウムを用いる場合よりも高温での電解液との反応性ははるかに低下し、電池の安全性が改善される。そして、その安全性改善のためには、リチウムを脱挿入できる化合物を用いた負極の表面に電解液と反応して形成された良質の皮膜の存在が不可欠である。

【0009】負極の表面での電解液との反応については、D. Aurbach らが、カーボン上に有機炭酸塩 (ROCO₂Li)、Li₂CO₃ や、アルコキシド (ROLi) などが生成していることを報告している [J. Electrochemical Soc., Vol. 142 (No. 9), p. 2882 (1995)]。

また、同報文では、環状エステルのエチレンカーボネートと鎖状エステルのジエチルカーボネートとの混合溶媒において、環状エステルのエチレンカーボネートに対する鎖状エステルのジエチルカーボネートの割合が1:1より多くなると、サイクル特性に悪影響があると報告されている。さらに、本発明者らの検討においても、特にジエチルカーボネートのような鎖状エステルの割合が多くなると、とりわけメチル基を有する鎖状エステルの割合が多くなると、短絡や釘刺しにおける安全性が低下する傾向のあることがわかってきた。

【0010】従って、本発明は、従来の有機電解液の安全性に関する問題点を解決し、安全性が優れた有機電解液二次電池を構成することのできる有機電解液を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、全電解液溶媒中で鎖状エステルが主溶媒として50体積%を超えて用いられ、かつ少なくともメチル基を有する鎖状エステルを電解液溶媒として用いた有機電解液において、炭素数が4個以上のアルキル基を有する非イオン性芳香族化合物を含有させ、かつ全電解液溶媒中にエチレンカーボネートを10体積%以上含有させることによって、上記課題を解決したものである。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明において用いる炭素数が4個以上のアルキル基を有する非イオン性芳香族化合物としては、たとえば、トリメリット酸エステル、トリ-2-エチルヘキシルトリメリテート〔 $C_6H_3(COOC_8H_{17})_3$ 〕などのトリメリット酸エステルの誘導体、ジブチルフタレート〔 $C_6H_4(COOC_4H_9)_2$ 〕、ブチルベンゼン〔 $C_6H_5-C_4H_9$ 〕、ノルマルまたはターシャリーまたはイソ）、シクロヘキシルベンゼン〔 $C_6H_{11}-C_6H_5$ 〕などが挙げられる。

【0013】上記非イオン性芳香族化合物のアルキル基は、炭素数が4個以上であることが必要であり、望ましくは炭素数が5個以上である。また、上記アルキル基は、ベンゼン環に直接結合していても良いが、 COO 基を介してベンゼン環に結合しているのがさらに望ましい。つまり、アルキル基は長い方がまた COO 基のある方が負極表面でのバリアー効果（高温で電極と電解液との急速な反応を抑える効果）が大きいからである。ここで、上記非イオン性芳香族化合物における非イオン性とは、カチオン部やアニオン部を分子内に持たないことをいう。

【0014】本発明において、上記炭素数が4個以上のアルキル基を有する非イオン性芳香族化合物の有機電解液中での含有量は、電解液溶媒100容量部に対して0.1容量部以上であることが望ましく、0.2容量部以上であることがさらに望ましく、0.5容量部以上が

もっとも望ましい。なお、上記炭素数が4個以上のアルキル基を有する非イオン性芳香族化合物が固体の場合は、その密度で体積換算した値を用いる。また、上記炭素数が4個以上のアルキル基を有する非イオン性芳香族化合物の有機電解液中での含有量は、電解液溶媒100容量部に対して10容量部以下が望ましく、2容量部以下がさらに望ましく、1容量部以下がもっとも望ましい。

【0015】上記炭素数が4個以上のアルキル基を有する非イオン性芳香族化合物の有機電解液中での含有量が上記より少ない場合は安全性を充分に向上させることができなくなるおそれがあり、また、上記炭素数が4個以上のアルキル基を有する非イオン性芳香族化合物の有機電解液中での含有量が上記より多い場合は電池のサイクル特性や負荷特性が悪くなるおそれがある。

【0016】本発明者らは、芳香族化合物の有機電解液への添加が電池の安全性に及ぼす効果を詳細に検討した。これを詳しく説明すると、本発明者らは、まず、内部短絡などを想定してリチウムイオン電池の釘刺し試験を行ったところ、通常の市販のリチウムイオン電池では危険性が低いが、電池のエネルギー密度が高くなるにつれて危険性が増していくことがわかった。

【0017】これらの電池の負極には通常炭素材料などのリチウムを脱挿入できる化合物が使用されているが、負極が過充電されて多少リチウムが電着した場合、約100℃付近から電解液と電着リチウムやリチウムが挿入された炭素材料との間に発熱反応が生じる。一方、正極はリチウムが脱離することによって、電解液との反応開始温度が低くなり、負極の反応熱によって正極の熱暴走温度にまで温度が上昇すると、電池は異常発熱を起こすことになる。

【0018】このような連続反応を伴う発熱現象があるため、負極の単位体積あたりの放電可能な容量が多いほど、過充電時に発熱した場合に電池単位体積あたりの発熱量が多くなり、電池温度が正極の熱暴走温度にまで上昇する可能性が高くなるのである。従って、単位体積あたりの負極容量の大きい電池ほど、負極と電解液との発熱反応を抑制する必要がある。また、電池サイズが大きい場合も発熱量が多くなるので、負極と電解液との発熱反応を抑制する必要がある。本発明の炭素数が4個以上のアルキル基を有する非イオン性芳香族化合物を含有させる効果が顕著に発現する。単電池のサイズが10cm³以上、特に15cm³以上になると発熱量が多くなるので、本発明の効果がより顕著に発現する。

【0019】本発明において、上記炭素数が4個以上のアルキル基を有する非イオン性芳香族化合物を含有する有機電解液を用いることによって安全性を改善できる理由は以下のように考えられる。

【0020】カーボン材料のようにリチウムを脱挿入できる化合物によって負極を作製することにより、電解液

と負極との高温での反応性は金属リチウムを負極に用いた場合よりも抑制されているが、負極の充放電可能な容量が増えることによって電解液との反応性が増加し、電池が発熱して負極と電解液との反応が起こったときの発熱量が多くなり、温度が上昇しやすくなる。しかし、炭素数が4個以上の非イオン性芳香族化合物が有機電解液中に添加されていると、該芳香族化合物が負極の表面に吸着し、負極の表面と鎖状エステルとの直接の接触を抑制するので、負極と電解液との反応性が低減されて、温度上昇が制限されるものと考えられる。そして、芳香族化合物は、炭素数が4個以上のアルキル基を有するものの方が効果が高いこともわかった。その詳細は後記の実施例で明らかにする。

【0021】電解液溶媒のうち主溶媒として用いる鎖状エステルは、たとえば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、プロピオン酸メチルなどの鎖状の COO- 結合を有する有機溶媒である。主溶媒というのは、これらの鎖状エステルを含んだ全電解液溶媒中で鎖状エステルが50体積%を超えることを意味する。鎖状エステルが65体積%を超えると釘刺し試験での電池の安全性が低下する傾向があり、炭素数が4個以上のアルキル基を有する非イオン性芳香族化合物の添加効果が大きくなる。そして、鎖状エステルが70体積%を超えると上記アルキル基を有する非イオン性芳香族化合物の添加効果がより一層大きくなり、鎖状エステルが75体積%を超えると上記アルキル基を有する非イオン性芳香族化合物の添加効果がさらに大きくなる。また、鎖状エステルがメチル基を有する場合も電池の安全性が低下しやすくなるので、上記アルキル基を有する非イオン性芳香族化合物の添加効果がより一層顕著になる。

【0022】また、上記鎖状エステルに下記の誘電率の高いエステル（誘電率30以上）を混合して用いると、鎖状エステルだけで用いる場合よりも、サイクル特性や電池の負荷特性が向上し、また、安全性も向上するので、電池としてはより望ましいものとなる。上記のような安全性の向上は、誘電率の高いエステルが全電解液溶媒（有機電解液の全溶媒）中で10体積%以上になると顕著になる。このような誘電率の高いエステルとしては、たとえば、プロピレンカーボネート（PC）、エチレンカーボネート（EC）、ブチレンカーボネート（BC）、ガンマーブチロラクトン（ γ -BL）、エチレングリコールサルファイト（EGS）などが挙げられ、特に環状構造のものが好ましく、とりわけ環状のカーボネートが好ましく、エチレンカーボネート（EC）が最も好ましい。従って、本発明においては、前記炭素数が4個以上のアルキル基を有する非イオン性芳香族化合物とともに、全電解液溶媒中にエチレンカーボネートを10体積%以上含有させる。

【0023】上記誘電率の高いエステルは全電解液溶媒

中の40体積%未満が好ましく、より好ましくは30体積%以下、さらに好ましくは25体積%以下である。

【0024】上記誘電率の高いエステル以外に鎖状エステルと併用可能な溶媒としては、たとえば1, 2-ジメトキシエタン（DME）、1, 3-ジオキソラン（DO）、テトラヒドロフラン（THF）、2-メチルテトラヒドロフラン（2Me-THF）、ジエチルエーテル（DEE）などが挙げられる。そのほか、アミンイミド系有機溶媒や、含イオウまたは含フッ素系有機溶媒なども用いることができる。

【0025】有機電解液の電解質としては、たとえば、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{F}_4(\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_3$ （ $n \geq 2$ ）、 $\text{LiN}(\text{Rf}_2\text{OSO}_2)_2$ （ここでRfはフルオロアルキル基）などが単独でまたは2種以上混合して用いられるが、特に LiPF_6 や $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ などが充放電特性が良好なことから望ましい。有機電解液中における電解質の濃度は、特に限定されるものではないが、濃度を 1mol/l 以上にするると安全性が向上するので望ましく、 1.2mol/l 以上がさらに望ましい。また、有機電解液中における電解質の濃度が 1.7mol/l 以下であると良好な電気特性が保たれるので望ましく、 1.5mol/l 以下であることがさらに望ましい。

【0026】本発明の有機電解液を用いて有機電解液二次電池を構成するにあたって、正極活物質としては、たとえば、 LiCoO_2 などのリチウムコバルト酸化物、 LiMn_2O_4 などのリチウムマンガン酸化物、 LiNiO_2 などのリチウムニッケル酸化物、二酸化マンガ、五酸化バナジウム、クロム酸化物、などの金属酸化物または二硫化チタン、二硫化モリブデンなどの金属硫化物が用いられる。

【0027】そして、正極は、たとえば、それらの正極活物質に導電助剤やポリフッ化ビニリデンなどの結着剤などを適宜添加した合剤を、アルミニウム箔などの集電材料を芯材として帯状の成形体に仕上げたものが用いられる。

【0028】特に LiNiO_2 、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 などの充電時の開路電圧がLi基準で4V以上を示すリチウム複合酸化物を正極活物質として用いる場合には、高エネルギー密度が得られるので望ましい。特に充電した LiCoO_2 や LiNiO_2 は、電解液溶媒との反応開始温度が LiMn_2O_4 より低く、負極の発熱によって正極の熱暴走温度に達しやすいので、本発明の効果がより顕著に発揮される。

【0029】また、本発明の有機電解液を用いて有機電解液二次電池を構成するにあたって、負極に用いる材料としては、リチウムイオンをドーブ・脱ドーブできるも

のであればよく、たとえば、黒鉛、熱分解炭素類、コークス類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物の焼成体、メソカーボンマイクロビーズ、炭素繊維、活性炭などの炭素材料あるいはSi、Sn、Inなどの酸化物などを用いることができる。

【0030】負極に炭素材料を用いる場合、該炭素材料は下記の特徴を持つものが望ましい。すなわち、その(002)面の層間距離 d_{002} に関しては、0.35 nm以下が望ましく、より望ましくは0.345 nm以下、さらに望ましくは0.34 nm以下である。また、c軸方向の結晶子の大きさ L_c は、3 nm以上が望ましく、より望ましくは8 nm以上、さらに望ましくは25 nm以上である。そして、その平均粒径は8~15 μ m、特に10~13 μ mが望ましく、純度は99.9%以上が望ましい。

【0031】

【実施例】つぎに、実施例をあげて本発明をより具体的に説明する。ただし、本発明はそれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0032】実施例1

メチルエチルカーボネートとエチレンカーボネートとを体積比76:24で混合し、この混合溶媒100容量部に対してトリ-2-エチルヘキシルトリメリテート[C₆H₁₃(COOC₂H₅)₃]を1容量部添加して混合し、LiPF₆を1.4 mol/l溶解させて有機電解液を調製した。

【0033】これとは別に、正極活物質としてのLiCoO₂に導電助剤としてリン状黒鉛を質量比100:7で加えて混合し、この混合物と、ポリフッ化ビニリデンをN-メチルピロリドンに溶解させた溶液とを混合してスラリーにした。この正極合剤スラリーを70メッシュの網を通過させて大きなものを取り除いた後、厚さ20 μ mのアルミニウム箔からなる正極集電体の両面に均一に塗付して乾燥し、その後、ローラプレス機により圧縮成形し、切断した後、リード体を溶接して、帯状の正極を作製した。

【0034】つぎに、黒鉛系炭素材料(ただし、層間距離 d_{002} = 0.337 nm、c軸方向の結晶子サイズ L_c = 95 nm、平均粒径10 μ m、純度99.9%という特性を持つ黒鉛系炭素材料)90質量部を、フッ化ビニリデン10質量部をN-メチルピロリドンに溶解させた溶液と混合してスラリーにした。この負極合剤スラリーを70メッシュの網を通過させて大きなものを取り除いた後、厚さ10 μ mの帯状の銅箔からなる負極集電体の両面に均一に塗付して乾燥し、その後、ローラプレス機により圧縮成形し、切断した後、リード体を溶接して、帯状の負極を作製した。

【0035】前記帯状正極を厚さ25 μ mの微孔性ポリエチレンフィルムを介して上記帯状負極に重ね、渦巻状に巻回して渦巻状電極体とした後、外径18 mmの有底

円筒状の電池ケース内に充填し、正極および負極のリード体の溶接を行った。ここで、負極の充放電容量は、この電池の通常充電条件(1400 mAの定電流で充電し、4.1 Vに達した後は4.1 Vの定電圧で充電する操作を2時間30分行う)では、85 mAh/cm²であった。

【0036】つぎに上記有機電解液を電池ケース内に注入し、該有機電解液がセパレータなどに十分に浸透した後、封口し、予備充電、エイジングを行い、図1に示す構造の筒形の有機電解液二次電池を作製した。

【0037】図1に示す電池について概略的に説明すると、1は前記の正極で、2は前記の負極である。ただし、図1では、繁雑化を避けるため、正極1や負極2の作製にあたって使用された集電体などは図示しておらず、これらの正極1と負極2はセパレータ3を介して渦巻状に巻回され、渦巻状電極体として、有機電解液と共に、ステンレス鋼製の電池ケース4内に収容されている。

【0038】上記有機電解液には前記のようにトリ-2-エチルヘキシルトリメリテートを含有させており、上記電池ケース4は負極端子を兼ねていて、その底部には絶縁体5が配置され、渦巻状電極体上にも絶縁体6が配置されている。そして、電池ケース4の開口部には環状の絶縁パッキング7を介して封口体8が配置され、電池ケース4の開口端部の内方への締め付けにより電池内部を密閉構造にしている。ただし、上記封口体8には、電池内部に発生したガスをある一定圧力まで上昇した段階で電池外部に排出して、電池の高圧下での破裂を防止するための可逆式のバント機構が組み込まれている。

【0039】実施例2

トリ-2-エチルヘキシルトリメリテートに代えてジブチルフタレート[C₆H₄(COOC₄H₉)₂]を用いた以外は実施例1と同様に有機電解液を調製し、該有機電解液を用いた以外は実施例1と同様に筒形の有機電解液二次電池を作製した。

【0040】比較例1

トリ-2-エチルヘキシルトリメリテートに代えてジメチルフタレート[C₆H₄(COOCH₃)₂]を用いた以外は実施例1と同様に有機電解液を調製し、該有機電解液を用いた以外は実施例1と同様に筒形の有機電解液二次電池を作製した。

【0041】比較例2

トリ-2-エチルヘキシルトリメリテートに代えてトルエンを用いた以外は実施例1と同様に有機電解液を調製し、該有機電解液を用いた以外は実施例1と同様に筒形の有機電解液二次電池を作製した。

【0042】比較例3

有機電解液にトリ-2-エチルヘキシルトリメリテートを含有させなかった以外は実施例1と同様に有機電解液を調製し、該有機電解液を用いた以外は実施例1と同様

に筒形の有機電解液二次電池を作製した。

【0043】比較例4

エチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートとの比率を体積比で1:1にした以外は比較例3と同様に有機電解液を調製し、該有機電解液を用いた以外は実施例1と同様に筒形の有機電解液二次電池を作製した。

【0044】上記実施例1～2および比較例1～4の電池を、1400mAで2.75Vまで放電した後1400mAの定電流で充電し、4.18Vに達した後は4.18Vの定電圧に保つ条件で2時間30分の充電を行った。その後、電池を40℃の恒温槽に入れて2時間後に取り出し、木製で溝をきった電池ホルダー上に置き、軸*

*部の直径が3mmのステンレス鋼製の釘を電池の側面中心に直角にかつ速やかに電池外径の1/2の深さまで刺し、異常発熱の有無を調べた。その結果を表1に示す。

【0045】この試験には実施例1～2、比較例1～4の電池とも20個ずつを用い、表1には試験に供した電池個数を分母に示し、異常発熱のあった電池個数を分子に示す態様で異常発熱の割合を示す。上記40℃での1/2釘刺し試験は安全性を確認する試験としてきわめて苛酷な条件下での試験である。

【0046】

【表1】

	異常発熱の割合
実施例1	0/20
実施例2	2/20
比較例1	4/20
比較例2	7/20
比較例3	14/20
比較例4	3/20

【0047】表1に示すように、本発明の有機電解液を用いた実施例1～2の電池は、有機電解液中の鎖状エステルが50体積%を超えているにもかかわらず異常発熱の割合が少なく、有機電解液中に炭素数が4個以上のアルキル基を有する非イオン性芳香族化合物を含有させ、かつ全電解液溶媒中にエチレンカーボネートを10体積%以上含有させることによって釘刺し試験での安全性が向上することがわかる。特に実施例1のように、非イオン性芳香族化合物のアルキル基の炭素数が5個以上の場合は、より効果が大きくなる。しかし、比較例1～2の電池のように、有機電解液中に含有させる非イオン性芳香族化合物のアルキル基の炭素数が少ない場合は効果が小さい。その中でも、比較例2のようにアルキル基がベンゼン環に直接結合しているよりも、比較例1のようにアルキル基がCOO基を介してベンゼン環に結合しているものの方が効果が大きい。また、比較例4のようにメチルエチルカーボネートなどの鎖状エステルが少なかったり、あるいは鎖状エステルがエチル基だけを有する場合には安全性がよく、炭素数が4個以上のアルキル基を

有する非イオン性芳香族化合物の添加の効果は少なくなる傾向にある。

【0048】

【発明の効果】以上説明したように、本発明では、全電解液溶媒中で鎖状エステルが主溶媒として50体積%を超えて用いられ、かつ少なくともメチル基を有する鎖状エステルを電解液溶媒として用いた有機電解液において、上記有機電解液中に炭素数が4個以上のアルキル基を有する非イオン性芳香族化合物を含有させ、かつ全電解液溶媒中にエチレンカーボネートを10体積%以上含有させることによって、このような有機電解液を用いる電池の安全性を改善することができた。

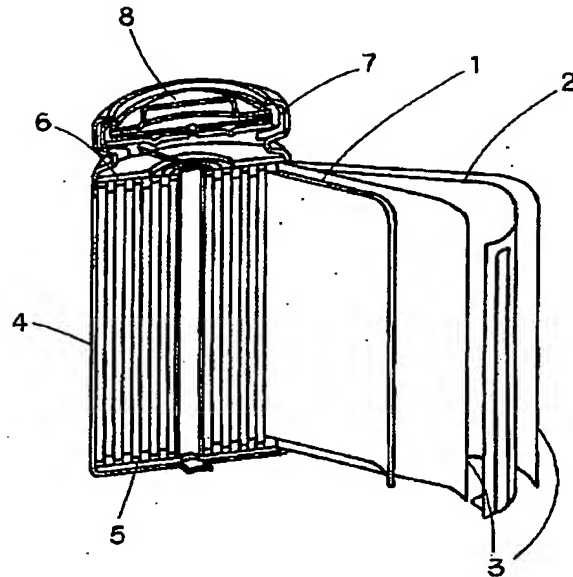
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機電解液を用いた有機電解液二次電池の一例を模式的に示す部分断面斜視図である。

【符号の説明】

- 1 正極
- 2 負極
- 3 セパレータ

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 松本 和伸
大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ
クセル株式会社内

Fターム(参考) 5H029 AJ12 AK02 AK03 AK05 AL02
AL06 AL07 AL08 AM02 AM03
AM04 AM05 AM07 BJ02 BJ14
EJ04 EJ12 HJ02 HJ07

THIS PAGE BLANK (USPTO)